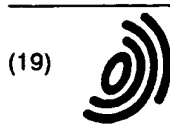


MTC 6638.7  
PATENT

Concise Explanation of Relevance for EP 1125634

EP 1125634 discloses a fixed bed Raney copper catalyst consisting of tablets, extrudates, hollow bodies, fiber tablets or granules bonded to a support and disc-shaped granules. The catalyst is described as being capable of being doped with other metals, particularly platinum, palladium and iron as well as being used in the catalytic dehydrogenation of alcohols.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 125 634 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
22.08.2001 Patentblatt 2001/34

(51) Int Cl.7: **B01J 25/02, B01J 35/02,**  
**C07C 51/00, C07C 51/295**

(21) Anmeldenummer: 01101897.5

(22) Anmeldetag: 27.01.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 18.02.2000 EP 00103547

(71) Anmelder: **Degussa AG**  
**40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Ostgard, Daniel, Dr.**  
**63801 Kleinostheim (DE)**  
• **Berweiler, Monika**  
**63477 Maintal (DE)**  
• **Seelbach, Karsten, Dr.**  
**45721 Haltern-Hullern (DE)**

(54) **Geformter Festbettraney-Kupferkatalysator**

(57) Festbettraney-Kupferkatalysator, der mit Eisen, Edelmetallen oder andere Metalle dotiert ist, wird als Festbettkatalysator in der Form von Tabletten, Ex-

trudate, Hohlkörper, Fasertabletten, Granulate und/oder Tellergranulate, gegebenenfalls gebunden auf einem Träger, bei der Festbettdehydrierung von Alkoholen eingesetzt.

EP 1 125 634 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Festbettraney-Kupferkatalysator, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie ein Verfahren zur Dehydrierung von Alkoholen.

[0002] Es ist bekannt, Diethanolamin zu Iminodisäure zu dehydrieren. (US 5,689,000; WO 96/01146; WO 92/06949; JP-OS 091 55 195; US 5,292,936; US 5,367,112; CA 212 10 20)

[0003] Gegenstand der Erfindung ist Festbettraney-Kupferkatalysator, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er als Tabletten, Extrudate, Hohlkörper, Fasertabletten, Granulaten, gegebenenfalls gebunden auf einen Träger, und/oder Tellergranulaten hergestellt ist. Der Festbettraney-Kupferkatalysator, kann mittels einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Eisen und/oder Edelmetall dotiert sein. Gegebenenfalls kann er zusätzlich andere Dotierungsmetalle, z.B. Bi, Sn, Sb, Pb, Ge, Cr, Mo, Ti, Ni, Ta, Zr, V, Mn, W, Co und/oder Nb und/oder Mischungen davon, enthalten.

[0004] Das Dotierungs-Metall kann sowohl in das Kupfer reinlegiert als auch nachträglich aufgeschichtet sein.

[0005] Das erfindungsgemäße Raney-Kupfer kann die Dotierungselemente in einer Menge von 10 ppm bis 1 Gew.-% enthalten. Die Edelmetalldotierung kann 10 bis 50.000 ppm, vorzugsweise 500 bis 50.000 ppm, betragen. Die Dotierungsmetalle können aus der Gruppe Eisen sowie Palladium, Platin, Gold, Silber, Rhenium, Iridium, Ruthenium und/oder Rhodium ausgewählt werden.

[0006] Insbesondere kann für die Dotierung ein Metall aus der Gruppe Pt, Pd und/oder Fe ausgewählt sein.

[0007] Der Katalysator kann andere zusätzliche Promotoren enthalten. Die ursprünglich gebildete Legierung kann mehr als 50 % Kupfer enthalten, sodaß der endgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen gefunden wird.

[0008] Die ursprünglich gebildete Legierung kann einer Hitzebehandlung in Luftatmosphäre bei Temperaturen oberhalb von 500 °C vor der Aktivierung unterzogen werden.

[0009] Die ursprünglich gebildete Legierung kann mehr als 50 % Kupfer enthalten und in Luftatmosphäre einer Hitzebehandlung bei Temperaturen oberhalb 500 °C vor der Aktivierung unterzogen werden.

[0010] Die mittlere Teilchengröße des erfindungsgemäßen Festbettraney-Kupferkatalysators kann von 0.05 mm bis 20 mm betragen.

[0011] Die mittlere Teilchengröße des erfindungsgemäßen Festbettraney-Kupferkatalysators ist von Bedeutung bei der Anwendung bei Oxidationsreaktionen beziehungsweise Dehydrierungsreaktionen von Alkoholen.

[0012] Das erfindungsgemäße, Festbettraney-Kupferkatalysator wird vorteilhafterweise nicht durch eine unerwünschte Vergiftung oder einen unerwünschten Ab-

rieb deaktiviert.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Festbettraney-Kupferkatalysators, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Festbett-Raney-Katalysator auf bekanntem Wege herstellt, verformt, aktiviert, mit mindestens einem Dotierungsmetall dotiert, wäscht und trocknet.

[0014] Die Dotierung mittels eines Dotiermetalls kann erfolgen, indem man den aktivierten Katalysator in einem Säulenreaktor mit Lösungskreislauf einfüllt und zu der umlaufenden Lösung die Dotiermetall-Lösung hinzugibt.

[0015] Die Verformung des Katalysators kann auf bekanntem Wege erfolgen.

[0016] In einer besonderen Ausführungsform kann man den erfindungsgemäß dotierten Katalysator zu Hohlkugeln verformen. Dabei kann man das Legierungspulver mit gegebenenfalls weiteren Bestandteilen in einer wässrigen Lösung suspendieren und diese Suspension auf leicht brennbare Kugeln zum Beispiel Polystyrolkugeln aufsprühen. Dieser Beschichtungsvorgang kann gegebenenfalls wiederholt werden. Nach der Beschichtung kann jeweils in einem Luftstrom getrocknet werden.

[0017] Anschliessend werden die leicht brennbaren Kugeln herausgebrannt. Anschließend werden die erhaltenden Hohlkugeln mittels Natronlauge aktiviert und mittels Metallsalzlösung dotiert, gewaschen und getrocknet.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur katalytische Dehydrierung von Alkoholen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Festbettkatalysator ein mit Eisen und/oder Edelmetall, und gegebenenfalls anderen geeignete Dotierungsmetallen dotierten Festbettraney-Kupferkatalysator verwendet.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Dehydrierung von Alkoholen kann zur Dehydrierung von Glykolen und/oder Aminoalkoholen zu den entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren verwendet werden. Dabei kann der Festbettkatalysator als Tabletten, Extrudate, Hohlkörper, Fasertabletten, Granulate, gebunden auf ein Träger, und Tellergranulaten eingesetzt werden.

[0020] Die Alkohole, die erfindungsgemäß dehydriert werden können, können ein- oder mehrwertige Alkohole sein. Sie können inklusive von Polyetherglykolen aliphatische, cyclische oder aromatische Verbindungen sein, die mit einer starken Base zu dem Carboxylate reagieren.

[0021] Hierbei ist es notwendig, daß der Alkohol und das resultierende Carboxylat in stark basischer Lösung stabil sind, und der Alkohol wenigstens etwas in Wasser löslich ist.

[0022] Geeignete primäre, einwertige Alkohole können umfassen:

[0023] Aliphatische Alkohole, die verzweigte, gradkettige, cyclische oder aromatische Alkohole, wie zum

Beispiel Benzylalkohol, sein können, wobei diese Alkohole mit verschiedenen, basenstabilen Gruppen substituiert sein können.

[0024] Geeignete aliphatische Alkohole können Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol oder ähnlich sein.

[0025] Erfindungsgemäß können Glykole zu Carbonsäuren oxidiert beziehungsweise dehydriert werden.

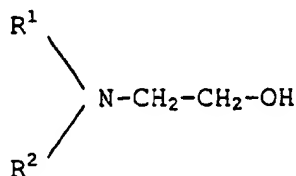
[0026] So kann man zum Beispiel Ethylenglykol zu Glykolsäure (Monocarbonsäure) dehydrieren und durch anschließende Umsetzung mit KOH die Dicarbonsäure Oxalsäure herstellen.

[0027] Aminoalkohole können ebenfalls mit dem erfindungsgemäß, mit Edelmetall dotierten Raney-Kupfer zu den entsprechenden Aminocarbonsäuren dehydriert werden. Die Aminoalkohole können 1 bis 50 C-Atome aufweisen.

[0028] So kann man beispielsweise

N-Methylethanolamin zu Sarkosin; THEEDA zu EDTA; Monoethanolamin zu Glycin;  
Diethanolamin zu Iminodiessigsäure;  
3-Amino-1-propanol zu Beta-Alanin;  
2-Amino-1-butanol zu 2-Aminobuttersäure dehydrieren.

[0029] In einer Ausführungsform der Erfindung können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Aminoalkohole der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  jeweils Wasserstoff; Hydroxyethyl;  $-CH_2CO_2H$ ; eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen; eine Aminoalkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen; eine Hydroxyalkylaminoalkyl-Gruppe mit 2 bis 3 C-Atomen sowie Phosphonomethyl bedeuten, dehydriert werden.

[0030] Die Aminoalkohole, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind bekannt. Wenn  $R^1$  und  $R^2$  gleich Wasserstoff sind, dann ist der Aminoalkohol Diethanolamin.

[0031] Wenn  $R^1$  und  $R^2$  Hydroxyethyl sind, dann ist der Aminoalkohol Triethanolamine. Die resultierenden Aminocarbonsäuresalze dieser Ausgangsminoalkohole sollten die Salze von Glycin, Iminodiessigsäure, beziehungsweise Nitrilotriessigsäure sein. Weitere Aminoalkohole umfassen N-methylethanolamin, N,N-dimethylethanolamin, N-ethylethanolamin, N-isopropylethanolamin, N-butylethanolamin, N-nonylethanolamin, N-(2-aminoethyl)ethanolamin, N-(3-aminopropyl)ethanolamin, N,N-diethylethanolamin, N,N-dibutylethanolamin, N-methyldiethanolamin, N-ethyldiethanola-

min, N-isopropyldiethanolamin, N-butyldiethanolamin, N-ethyl,N-(2-aminoethyl)-ethanolamin, N-methyl,N-(3-aminopropyl)ethanolamin, tetra(2-hydroxyethyl)ethylenediamin, und ähnliche.

[0032] Weitere Beispiele für Aminocarbonsäuresalze sind die Salze von N-methylglycin, N,N-dimethylglycin, N-ethylglycin, N-isopropylglycin, N-butylglycin, N-nonylglycin, N-(2-aminoethyl)glycin, N-3-aminopropylglycin, N,N-diethylglycin, N,N-dibutylglycin, N-methyliminodiessigsäure, N-ethyliminodiessigsäure, N-isopropyliminodiessigsäure, N-butyliminodiessigsäure, N-ethyl, N-(2-aminoethyl)glycin, N-methyl-N-(3-aminopropyl)glycin, Ethylenediaminetetraessigsäure, und so weiter.

[0033]  $R^1$  oder  $R^2$  können ebenfalls eine Phosphonomethyl-Gruppe sein, wobei die Ausgangsaminoverbindung N-phosphonomethylethanolamin und die resultierende Aminosäure N-phosphonomethylglycin sein können. Wenn von  $R^1$  oder  $R^2$  ein  $R = \text{Phosphonomethyl}$  und das andere  $R = -CH_2CH_2OH$  ist, wäre die resultierende Aminosäure N-phosphonomethyliminodiessigsäure, die zu N-phosphonomethylglycin auf bekanntem Wege umgewandelt werden kann. Wenn von  $R^1$  oder  $R^2$  ein  $R = \text{Phosphonomethyl}$  ist und das andere  $R =$  eine Alkylgruppe ist, wäre die resultierende Säure N-alkyl-N-phosphonomethylglycin, das zu N-phosphonomethylglycine entsprechend dem U.S. Patent 5,068,404 weiter umgewandelt werden kann.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einer Temperatur von 50 bis 250 °C, bevorzugt 80 bis 200 °C, und bei einem Druck von 0,1 bis 200 bar, bevorzugt Normaldruck bis 50 bar, durchgeführt werden.

[0035] Der Druck ist notwendig, weil die Alkohole einen hohen Dampfdruck aufweisen. Bei dem Ablassen des Wasserstoffes würde bei einem zu niedrigen Druck auch der Alkohol abgelassen werden.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren weist die folgenden Vorteile auf:

[0037] Bekannte, pulverisierte Katalysatoren weisen den Nachteil auf, dass sie nur in einem diskontinuierlichen Verfahren verwendet werden können und nach der katalytischen Umsetzung aus dem Reaktionsmedium durch kostspieliges Absetzen und/oder Filtration abgetrennt werden müssen.

[0038] Die erfindungsgemäßen Festbettkatalysatoren sind geeignet für kontinuierliche Verfahren. Die Reaktionslösung kann leichter von Katalysator getrennt werden.

[0039] Die stabilisierten Katalysatoren und Katalysatoren mit keiner unaktivierten Legierung haben auch einen Vorteil in der benötigten basischeren Lösung, die man für die Alkoholdehydrierung verwenden muß. Diese Katalysatoren werden nicht während der Reaktion weiter aktiviert. Die Stabilisierung des Katalysators könnte entweder mit einem höheren Anteil von Cu-Binder, wobei der Kupferanteil 2,5 bis 70 % betragen kann, oder mit einer höheren Kalzinierungstemperatur, aber ohne der Bildung von Alpha-Aluminiumoxid, durchgeführt werden.

**[0040]** Die Edelmetalle, Eisen oder mit anderen Metallen dotierten Festbetraney-Kupferkatalysatoren haben weiterhin den Vorteil, daß sie einen verbesserten Widerstand gegen chemische oder mechanische Desaktivierung haben. Beispielen für die chemische Desaktivierung könnten giftige Verbindungen in den Edukt, giftige Nebenprodukte und zersetzte Verbindungen auf der katalytische Oberfläche sein.

**[0041]** Beispiele für die mechanische Desaktivierung könnten der Abrieb oder die Zersetzung der Formkörper sein.

#### **Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)**

**[0042]** Gemäß EP 0 6 48 534 A1 wird für einen Vergleichskatalysator, der aus 1.000 g Legierungspulver aus 50% Cu und 50% Al, 100 g reinem Kupferpulver (99% Kupfer,  $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ) und 25 g Ethylenbis-stearoylamid besteht, unter Zugabe von etwa 150 g Wasser ein freifließendes pelletisierbares Katalysatormisch hergestellt. Aus diesem Gemisch werden Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst. Die Formkörper werden 2 Stunden bei 700°C kalzinieren. Die Tabletten werden in 20%iger Natronlauge 2 Stunden bei 40-80°C nach dem Kalzinieren aktiviert. Unter den Bedingungen des Anwendungsbeispiels braucht dieser Katalysator mehr als 7 Stunden für die Dehydrierung von 378,0 g Diethanolamin zu Iminodisäure.

#### **Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)**

**[0043]** Gemäß EP 0 6 48 534 A1 wird für einen Vergleichskatalysator, der aus 1.000 g Legierungspulver aus 50% Cu und 50% Al, 675 g reinem Kupferpulver (99% Kupfer,  $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ) und 25 g Ethylenbis-stearoylamid besteht, unter Zugabe von etwa 150 g Wasser ein freifließendes pelletisierbares Katalysatormisch hergestellt. Aus diesem Gemisch werden Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst. Die Formkörper werden 2 Stunden bei 700°C kalzinieren. Die Tabletten werden in 20%iger Natronlauge 2 Stunden bei 40-80°C nach dem Kalzinieren aktiviert. Unter den Bedingungen des Anwendungsbeispiels braucht dieser Katalysator für die Dehydrierung von 189,0 g Diethanolamin zu Iminodisäure 130 Minuten für den ersten Zyklus und 150 Minuten für die Zyklen 2, 3 und 4.

#### **Beispiel 3**

**[0044]** Gemäß EP 0 6 48 534 A1 wird für einen Katalysator, der aus 1.000 g Legierungspulver aus 50% Cu und 50% Al, 100 g reinem Kupferpulver (99% Kupfer,  $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ) und 25 g Ethylenbis-stearoylamid besteht, unter Zugabe von etwa 150 g Wasser ein freifließendes pelletisierbares Katalysatormisch hergestellt. Aus diesem Gemisch werden Tabletten mit einem Durch-

messer von 3 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst. Die Formkörper werden 2 Stunden bei 700°C kalzinieren. Die Tabletten werden in 20%iger Natronlauge 2 Stunden bei 40-80°C nach dem Kalzinieren aktiviert. Anschließend wird Hexachloroplatin zu der Suspension des gewaschenen Katalysators gegeben. Der pH-Wert wird eingestellt und die Suspension weiter gerührt. Der dotierte Katalysator wird anschließend gewaschen. Der Platingehalt des Katalysators ist 1%.

#### **Beispiel 4**

**[0045]** Gemäß EP 0 6 48 534 A1 wird für ein Katalysator, der aus 1.000 g Legierungspulver aus 50% Cu und 50% Al, 675 g reinem Kupferpulver (99% Kupfer,  $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ) und 25 g Ethylenbis-stearoylamid besteht, unter Zugabe von etwa 150 g Wasser ein freifließendes pelletisierbares Katalysatormisch hergestellt. Aus diesem Gemisch werden Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst. Die Formkörper werden 2 Stunden bei 700°C kalzinieren. Die Tabletten werden in 20%iger Natronlauge 2 Stunden bei 40-80°C nach dem Kalzinieren aktiviert. Anschließend wird Hexachloroplatin zu der Suspension des gewaschenen Katalysators gegeben. Der pH-Wert wird eingestellt und die Suspension weiter gerührt. Der dotierte Katalysator wird anschließend gewaschen. Der Platingehalt des Katalysators ist 1%.

#### **Beispiel 5**

**[0046]** Gemäß EP 0 6 48 534 A1 wird für einen Katalysator, der aus 1.000 g Legierungspulver aus 50% Cu und 50% Al, 100 g reinem Kupferpulver (99% Kupfer,  $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ) und 25 g Ethylenbis-stearoylamid besteht, unter Zugabe von etwa 150 g Wasser ein freifließendes pelletisierbares Katalysatormisch hergestellt. Aus diesem Gemisch werden Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst. Die Formkörper werden 2 Stunden bei 700°C kalzinieren. Die Tabletten werden in 20%iger Natronlauge 2 Stunden bei 40-80°C nach dem Kalzinieren aktiviert. Anschließend wird Eisen III Chlorid zu der Suspension des gewaschenen Katalysators gegeben. Der pH-Wert wird eingestellt und die Suspension weiter gerührt. Der dotierte Katalysator wird anschließend gewaschen. Der Eisengehalt des Katalysators ist 3%.

#### **Beispiel 6**

**[0047]** Gemäß EP 0 6 48 534 A1 wird für einen Katalysator, der aus 1.000 g Legierungspulver aus 50% Cu und 50% Al, 675 g reinem Kupferpulver (99% Kupfer,  $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ) und 25 g Ethylenbis-stearoylamid besteht, unter Zugabe von etwa 150 g Wasser ein freifließendes pelletisierbares Katalysatormisch hergestellt. Aus diesem Gemisch werden Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst.

Die Formkörper werden 2 Stunden bei 700°C kalziniert. Die Tabletten werden in 20%iger Natronlauge 2 Stunden bei 40-80°C nach dem Kalzinieren aktiviert. Anschließend wird Eisen III Chlorid zu der Suspension des gewaschenen Katalysators gegeben. Der pH-Wert wird eingestellt und die Suspension weiter gerührt. Der dotierte Katalysator wird anschließend gewaschen. Der Eisengehalt des Katalysators ist 3%.

#### Beispiel 7

[0048] Durch Suspendieren von 800 g einer Legierung aus 50% Cu/50% Al und 104 g Kupferpulver in 1.000 ml wässriger Lösung mit einem Gehalt an 5 Gew. % Polyvinylalkohol und 1,25 Gew. % Glycerin wird eine Beschichtungslösung hergestellt. Diese Suspension wird sodann auf 2.000 ml Polystyrolkugeln im Bereich von 4 bis 5 mm aufgesprüht, während diese in nach oben strömender Luft suspendiert sind. Nach Beschichten der Polystyrolkugeln mit der zuvor genannten Lösung werden die Kugeln in aufwärts strömender Luft bei Temperaturen von bis zu 80°C getrocknet (Höhere Temperaturen können auch angewandt werden). Diese getrockneten, beschichteten Polystyrolkugeln haben eine Schüttdichte von 0,26 g/ml, und die Hälfte dieser Kugeln wird mit einer Legierungslösung weiter beschichtet. Die Lösung für die zweite Schicht besteht aus 800 g einer Legierung aus 50% Cu/50% Al und 104 g Kupferpulver, das in 1.000 ml wässriger Lösung mit einem Gehalt an 5 Gew. % Polyvinylalkohol und 1,25 Gew. % Glycerin suspendiert ist. Diese Suspension wird sodann auf 1.000 ml der mit Cu/Al vorbeschichteten und getrockneten, zuvor erwähnten Polystyrolkugeln aufgesprüht, während diese in einem aufwärts gerichteten Luftstrom suspendiert sind. Nach Beschichten der Polystyrolkugeln mit der zuvor genannten Lösung werden die Kugeln in aufwärts strömender Luft bei Temperaturen von bis zu 80°C getrocknet (Es können auch höhere Temperaturen angewandt werden). Die getrockneten, beschichteten Kugeln werden sodann in einem gesteuerten Stickstoff/Luftstrom bei 550°C zum Herausbrennen des Styropors erwärmt und um das Kupfer und die Legierungsteilchen zusammenzusintern. Die Hohlkugeln werden sodann in einer 20 gew. %igen Natronlauge bei 80°C 1,5 Stunden aktiviert. Die erhaltenen aktivierten Hohlkugeln haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 6 mm, eine Manteldicke im Bereich von 600 bis 700 µ und eine Schüttdichte von 0,60 g/ml. Wie aus der Entwicklung von Wasserstoffblasen visuell ersichtlich ist, hat der Katalysator ein großes Reservoir an aktivem Wasserstoff.

#### Beispiel 8

[0049] Durch Suspendieren von 800 g einer Legierung aus 50% Cu/50% Al und 104 g Kupferpulver in 1.000 ml wässriger Lösung mit einem Gehalt an 5 Gew. % Polyvinylalkohol und 1,25 Gew. % Glycerin wird eine

Beschichtungslösung hergestellt. Diese Suspension wird sodann auf 2.000 ml Polystyrolkugeln im Bereich von 4 bis 5 mm aufgesprüht, während diese in nach oben strömender Luft suspendiert sind. Nach Beschichten der Polystyrolkugeln mit der zuvor genannten Lösung werden die Kugeln in aufwärts strömender Luft bei Temperaturen von bis zu 80°C getrocknet (Höhere Temperaturen können auch angewandt werden). Diese getrockneten, beschichteten Polystyrolkugeln haben eine Schüttdichte von 0,26 g/ml, und die Hälfte dieser Kugeln wird mit einer Legierungslösung weiter beschichtet. Die Lösung für die zweite Schicht besteht aus 800 g einer Legierung aus 50% Cu/50% Al und 104 g Kupferpulver, das in 1.000 ml wässriger Lösung mit einem Gehalt an 5 Gew. % Polyvinylalkohol und 1,25 Gew. % Glycerin suspendiert ist. Diese Suspension wird sodann auf 1.000 ml der mit Cu/Al vorbeschichteten und getrockneten, zuvor erwähnten Polystyrolkugeln aufgesprüht, während diese in einem aufwärts gerichteten Luftstrom suspendiert wird. Nach Beschichten der Polystyrolkugeln mit der zuvor genannten Lösung werden die Kugeln in aufwärts strömender Luft bei Temperaturen von bis zu 80°C getrocknet (Es können auch höhere Temperaturen angewandt werden). Die getrockneten, beschichteten Kugeln werden sodann in einem gesteuerten Stickstoff/Luftstrom bei 550°C zum Herausbrennen des Styropors erwärmt und um das Kupfer und die Legierungsteilchen zusammenzusintern. Die Hohlkugeln werden sodann in einer 20 gew. %igen Natronlauge bei 80°C 1,5 Stunden aktiviert. Die erhaltenen aktivierten Hohlkugeln haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 6 mm, eine Manteldicke im Bereich von 600 bis 700 µ und eine Schüttdichte von 0,60 g/ml. Wie aus der Entwicklung von Wasserstoffblasen visuell ersichtlich ist, hat der Katalysator ein großes Reservoir an aktivem Wasserstoff. Anschließend wird Hexachloroplatin zu der Suspension des gewaschenen Katalysators gegeben. Der pH-Wert wird eingestellt und die Suspension weiter gerührt. Der dotierte Katalysator wird anschließend gewaschen. Der Platingehalt des Katalysators ist 1%.

#### Beispiel 9

[0050] Durch Suspendieren von 800 g einer Legierung aus 50% Cu/50% Al und 104 g Kupferpulver in 1.000 ml wässriger Lösung mit einem Gehalt an 5 Gew. % Polyvinylalkohol und 1,25 Gew. % Glycerin wird eine Beschichtungslösung hergestellt. Diese Suspension wird sodann auf 2.000 ml Polystyrolkugeln im Bereich von 4 bis 5 mm aufgesprüht, während diese in nach oben strömender Luft suspendiert sind. Nach Beschichten der Polystyrolkugeln mit der zuvor genannten Lösung werden die Kugeln in aufwärts strömender Luft bei Temperaturen von bis zu 80°C getrocknet (Höhere Temperaturen können auch angewandt werden). Diese getrockneten, beschichteten Polystyrolkugeln haben eine Schüttdichte von 0,26 g/ml, und die Hälfte dieser Kugeln

sind mit einer Legierungslösung weiter beschichtet. Die Lösung für die zweite Schicht besteht aus 800 g einer Legierung aus 50% Cu/50% Al und 104 g Kupferpulver, das in 1.000 ml wässriger Lösung mit einem Gehalt an 5 Gew.% Polyvinylalkohol und 1,25 Gew.% Glycerin suspendiert ist. Diese Suspension wird sodann auf 1.000 ml der mit Cu/Al vorbeschichteten und getrockneten, zuvor erwähnten Polystyrolkugeln aufgesprüht, während diese in einem aufwärts gerichteten Luftstrom suspendiert sind. Nach Beschichten der Polystyrolkugeln mit der zuvor genannten Lösung werden die Kugeln in aufwärts strömender Luft bei Temperaturen von bis zu 80°C getrocknet (Es können auch höhere Temperaturen angewandt werden). Die getrockneten, beschichteten Kugeln werden sodann in einem gesteuerten Stickstoff/Luftstrom bei 550°C zum Herausbrennen des Styropors erwärmt und um das Kupfer und die Legierungsteilchen zusammenzusintern. Die Hohlkugeln werden sodann in einer 20 gew.%igen Natronlauge bei 80°C 1,5 Stunden aktiviert. Die erhaltenen aktivierten Hohlkugeln haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 6 mm, eine Manteldicke im Bereich von 600 bis 700 µ und eine Schüttdichte von 0,60 g/ml. Wie aus der Entwicklung von Wasserstoffblasen visuell ersichtlich ist, hat der Katalysator ein großes Reservoir an aktivem Wasserstoff. Anschließend wird Eisen III Chlorid zu der Suspension des gewaschenen Katalysators gegeben. Der pH-Wert wird eingestellt und die Suspension weiter gerührt. Der dotierte Katalysator wird anschliessend gewaschen. Der Eisengehalt des Katalysators ist 3%.

#### **Beispiel 10**

##### Herstellung von Iminodiessigsäure mit einem Festbettraney-Kupferkatalysator.

[0051] Das Beispiel illustriert die Umsetzung von Diethanolamin (DEA) zum Natrium-Salz der Iminodiessigsäure (IDA) mit den Festbettraney-Kupferkatalysatoren.

[0052] Die Versuche werden in einem Festbett-Rohrreaktor mit Flüssigkeitskreislauf durchgeführt. Im Festbett-Rohrreaktor wird folgender Ansatz vorgelegt:

100 - 400 g Diethanolamin (3 mol)

266 - 1064 g wässrige NaOH-Lösung (30 Gew.-%).  
Die Verhältnis zum Diethanolamin ist 2,66

200 g erfindungsgemäßer Festbettraney-Kupferkatalysatoren

186 - 744 g H<sub>2</sub>O, ultraschall-entgast. Die Verhältnis zum Diethanolamin ist 1,86

[0053] Der Festbett-Rohrreaktor wird mit Stickstoff auf 10 bar aufgedrückt und auf Reaktionstemperatur gebracht (TR=170°C). Nach Anspringen der Reaktion wird

der entstehende Wasserstoff abgelassen, wobei die freigesetzte Menge über eine Trockengas-Uhr bestimmt wird. Die Reaktion wird nach einer Dauer von 5 h abgebrochen und der Autoklav abgekühlt. Während des Reaktionen werden Proben von der Reaktionlösung genommen und durch gaschromatographische Auftrennung analysiert.

[0054] Der eingesetzte Katalysator kann ohne nennenswerten Aktivitätsverlust mehrfach rezykliert werden.

#### **Patentansprüche**

1. Festbettraney-Kupferkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß er als Tabletten, Extrudate, Hohlkörper, Fasertabletten, Granulate und/oder Tellergranulate, gegebenenfalls gebunden auf einem Träger, hergestellt ist.
2. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe Eisen und/oder Edelmetall dotiert ist.
3. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierungsmetall in das Kupfer hineinlegiert ist.
4. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Dotierungsmetall auf das Kupfer nachträglich aufgeschichtet ist.
5. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich andere Dotierungsmetalle enthält.
6. Verfahren zur Herstellung des Festbettraney-Kupferkatalysators gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Festbett-Raney-Kupfer-Katalysator auf bekanntem Wege herstellt, verformt, aktiviert, mit mindestens einem Dotierungsmetall dotiert, wäscht und trocknet.
7. Verwendung des Festbettraney-Kupferkatalysators gemäß Anspruch 1 als Katalysator bei der Dehydrierung von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen.
8. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 2, bei dem die Dotierungselemente Rhenium, Palladium, Platin, Silber, Gold, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Eisen und/oder Gemische dieser Elemente sind.
9. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 3, bei dem die Dotierungselemente Rhenium, Pal-

- ladium, Platin, Silber, Gold, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Eisen und/oder Gemische dieser Elemente sind.
10. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 4, bei dem die Dotierungselemente Rhenium, Palladium, Platin, Silber, Gold, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Eisen und/oder Mischungen dieser Elemente sind. 5
  11. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 5, bei dem die Dotierungselemente Rhenium, Palladium, Platin, Silber, Gold, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Eisen und/oder deren Gemische sind. 10
  12. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 3 in dem zusätzlich andere Promotoren vorhanden sind. 15
  13. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 4, bei dem zusätzlich weitere Promotoren vorhanden sind. 20
  14. Festbettraney-Kupferkatalysator bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen vorhanden ist. 25
  15. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 2, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen gefunden wird. 30
  16. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 3, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen vorhanden ist. 40
  17. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 4, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen gefunden wird. 45
  18. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 5, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen vorhanden ist. 50
  19. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 8, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen vorhanden ist. 55
  20. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 9, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen vorhanden ist.
  21. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 10, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen vorhanden ist.
  22. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 11, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen gefunden wird.
  23. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 12, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen gefunden wird.
  24. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 13, bei dem die ursprüngliche Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, sodaß der entgültige Katalysator mehr restliches Aluminium enthält als normalerweise unter denselben Aktivierungsbedingungen vorhanden ist.
  25. Festbettraney-Kupferkatalysator, bei dem die ursprünglich geformte Legierung bei einer Temperatur von oberhalb 500 °C in Luftatmosphäre vor der Aktivierung calzinert wird.
  26. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 und 8 bis 13, bei dem die ursprüngliche Legierung bei einer Temperatur von oberhalb 500 °C in Luftatmosphäre vor der Aktivierung calzinert wird.
  27. Festbettraney-Kupferkatalysator, bei dem die ursprünglich geformte Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält, und vor der Aktivierung bei einer Temperatur oberhalb von 500 °C in Luftatmosphäre calzinert wird.



28. Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 und 8 bis 13, bei dem die ursprünglich gebildete Legierung mehr als 50 % Kupfer enthält und vor der Aktivierung bei einer Temperatur oberhalb von 500 °C in Luftatmosphäre calciniert wird. 5
29. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 2 eingesetzt wird. 10
30. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 3 eingesetzt wird. 15
31. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 4 eingesetzt wird. 20
32. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 5 eingesetzt wird. 25
33. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß Anspruch 6 eingesetzt wird. 30
34. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß den Ansprüchen 8 bis 11 eingesetzt wird. 40
35. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß den Ansprüchen 12 und 13 eingesetzt wird. 45
36. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß den Ansprüchen 14 bis 24 eingesetzt wird. 50
37. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß den Ansprüchen 25 oder 26 eingesetzt wird. 55
38. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu ihren entsprechenden Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren, wobei ein Festbettraney-Kupferkatalysator gemäß den Ansprüchen 27 und 28 eingesetzt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 10 1897

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 826 799 A (CHENG WU-CHENG ET AL) 2. Mai 1989 (1989-05-02) * Spalte 7, Zeile 1 - Spalte 7, Zeile 11 * * Ansprüche *	1-6,8	801J25/02 801J35/02 C07C51/00 C07C51/295
Y	* Ansprüche *	7	
X	US 5 936 081 A (DEGELMANN HANSPETER ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10) * Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 3, Zeile 65; Ansprüche *	1-6,8	
X	EP 0 842 699 A (BASF AG) 20. Mai 1998 (1998-05-20) * Spalte 5, Zeile 12 - Spalte 5, Zeile 46 * Spalte 7, Zeile 19 - Spalte 7, Zeile 26 *	1-6,8	
D, X	EP 0 648 534 A (DEGUSSA) 19. April 1995 (1995-04-19) * Ansprüche *	1-6,8	
Y	EP 0 734 765 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 2; Ansprüche *	7	801J C07C
X	EP 0 175 581 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 26. März 1986 (1986-03-26) * Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 11 *	1-6,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 7. Juni 2001	Prüfer Schwaller, J-M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1533 (03.92) (POM/03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 1897

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-06-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4826799 A	02-05-1989	AU 605087 B	03-01-1991
		AU 3279989 A	19-10-1989
		CN 1037283 A	22-11-1989
		JP 2009446 A	12-01-1990
		JP 2888537 B	10-05-1999
		US 4895994 A	23-01-1990
US 5936081 A	10-08-1999	DE 19720496 A	23-07-1998
		AU 5214098 A	23-07-1998
		BR 9800355 A	08-09-1999
		CA 2227319 A	17-07-1998
		EP 0854149 A	22-07-1998
		JP 11029509 A	02-02-1999
EP 0842699 A	20-05-1998	DE 19643126 A	23-04-1998
		CA 2216802 A	18-04-1998
		JP 10151350 A	09-06-1998
		US 6121188 A	19-09-2000
EP 0648534 A	19-04-1995	DE 4335360 A	20-04-1995
		AT 148375 T	15-02-1997
		BR 9404103 A	08-08-1995
		CN 1105908 A	02-08-1995
		DE 4345265 A	21-09-1995
		DE 59401698 D	13-03-1997
		DK 648534 T	16-06-1997
		ES 2099519 T	16-05-1997
		GR 3023036 T	30-07-1997
		JP 2978072 B	15-11-1999
		JP 7185352 A	25-07-1995
		KR 218200 B	01-09-1999
		NO 943891 A	18-04-1995
		US 5536694 A	16-07-1996
EP 0734765 A	02-10-1996	CN 1142985 A	19-02-1997
		DE 69606788 D	06-04-2000
		DE 69606788 T	10-08-2000
		JP 8323206 A	10-12-1996
		KR 205206 B	01-07-1999
EP 0175581 A	26-03-1986	JP 61076447 A	18-04-1986
		AT 55766 T	15-09-1990
		AU 561379 B	07-05-1987
		AU 4730985 A	27-03-1986
		BR 8504588 A	15-07-1986
		CA 1227488 A	29-09-1987

EPO FORM P0401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 1897

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-06-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0175581 A		DE 3579280 D	27-09-1990
		ES 547124 D	01-04-1986
		ES 8605751 A	16-09-1986
		KR 8701678 B	22-09-1987
		SU 1575935 A	30-06-1990
		ZA 8506934 A	30-04-1986
-----			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82